

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 045 046 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
18.10.2000 Patentblatt 2000/42

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C30B 15/10**, C30B 35/00,  
C03C 15/00, C03B 19/09

(21) Anmeldenummer: 00106234.8

(22) Anmeldetag: 22.03.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 16.04.1999 DE 19917288

(71) Anmelder:  
Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG  
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:  
• Fabian, Heinz  
63792 Grossostheim (DE)  
• Arndt, Martin, Dr.  
06749 Bitterfeld (DE)  
• Leist, Johann  
63674 Altenstadt (DE)  
• Gertig, Udo  
63867 Johannesberg (DE)  
• Englisch, Wolfgang, Dr.  
65779 Kelkheim (DE)

### (54) Quarzglas-Tiegel und Herstellungsverfahren dafür

(57) Um ausgehend von einem bekannten Quarzglas-Tiegel, der einen Tiegelkörper mit einer Innenoberfläche aus Quarzglas aufweist, den Ansetzprozess zu erleichtern, wird erfindungsgemäß ein Quarzglas-Tiegel vorgeschlagen, bei dem die Innenoberfläche mindestens im Bereich einer Ansetzzone durch eine Vielzahl von Vertiefungen aufgeraut ist, wobei die Vertiefungen einen Abstand von maximal 5 mm zueinander haben. Weiterhin wird ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung eines derartigen Quarzglas-Tiegels angegeben, indem ein Tiegelkörper mit einer glatten Innenoberfläche aus Quarzglas bereitgestellt und anschließend die Innenoberfläche im Bereich einer Ansetzzone durch eine Vielzahl von Vertiefungen, die einen Abstand von maximal 5 mm zueinander haben, aufgeraut wird.

**EP 1 045 046 A2**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Quarzglas-Tiegel, der einen Tiegelkörper mit einer Innenoberfläche aus Quarzglas aufweist. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Quarzglas-Tiegels durch Bereitstellen eines Tiegelkörpers mit einer Innenoberfläche aus Quarzglas.

[0002] Quarzglas-Tiegel werden beispielsweise zum Ziehen von Einkristallen aus einer Metallschmelze nach dem Czochralski-Verfahren eingesetzt. Ein gattungsgemäßer Tiegel und ein Herstellungsverfahren dafür sind in der US-A 4,528,163 beschrieben. Der bekannte Tiegel besteht aus einem Tiegel-Basiskörper aus natürlichem Quarz, mit einem Boden, der mit einer im wesentlichen zylinderförmigen Seitenwand verbunden ist. Der Tiegel weist eine Innenschicht aus transparentem, synthetisch hergestelltem Quarzglas auf, die durch Verglasen einer Körnungsschicht aus synthetisch hergestellter  $\text{SiO}_2$ -Körnung gebildet wird.

[0003] Für die Herstellung des bekannten Quarzglas-Tiegels wird in einem ersten Verfahrensschritt einer um ihre Mittelachse rotierenden metallischen Schmelzform kristalline Körnung aus natürlichem Quarz zugeführt, und daraus an der Innenwandung der Schmelzform eine gleichmäßig dicke, tiegelförmige Außenschicht geformt. Unter anhaltender Rotation der Schmelzform wird anschließend synthetisch hergestelltes  $\text{SiO}_2$ -Pulver eingestreut, das sich an der Innenwandungen der Außenschicht als Körnungsschicht niederschlägt, die anschließend unter Bildung einer transparenten, mit der Außenschicht fest verbundenen, verschleißfesten Innenschicht aufgeschmolzen wird. Zur Vermeidung von Kristallisationskeimen und Blasen in der Innenschicht wird dabei die Schmelztemperatur so hoch eingestellt, daß die eingestreute Körnung vollständig aufschmilzt. Die innere Oberfläche des bekannten Quarzglas-Tiegels wird somit von einer glatten, amorphen Innenschicht gebildet. Es ist auch ein ähnliches Verfahren bekannt, bei dem an der Innenwandung der Schmelzform eine tiegelförmige Außenschicht aus kristalliner Quarzkörnung und eine Körnungsschicht aus synthetisch hergestelltem  $\text{SiO}_2$ -Pulver fixiert werden, indem an der Innenwandung der Schmelzform ein Unterdruck erzeugt wird. Außenschicht und Körnungsschicht werden anschließend gemeinsam verglast.

[0004] Beim Ziehen eines Einkristalls nach dem Czochralski-Verfahren, beispielsweise beim Ziehen eines Silizium-Einkristalls aus der Silizium-Schmelze, wird ein Impfkristall mit vorgegebener Orientierungsrichtung in die Schmelze eingetaucht und dann langsam hochgezogen. Impfkristall und Schmelze rotieren dabei gegenläufig. Die Oberflächenspannung zwischen Impfkristall und Schmelze bewirkt, daß mit dem Impfkristall auch ein wenig Schmelze abgezogen wird, die allmählich erkalte und dadurch zu dem stetig weiterwachsenden Einkristall erstarrt. Dabei kann es aber vorkommen, daß der Impfkristall abreißt, so daß

der sogenannte "Ansetzprozess" neu begonnen werden muß. Die Zeitspanne bis zum eigentlichen Ziehen des Einkristalls kann mehrere Stunden betragen, so daß sich die Prozeßdauer entsprechend verlängert. Ein langer Ansetzprozess ist ein erheblicher Kostenfaktor. Darüberhinaus nimmt mit der Prozeßdauer die thermische und chemische Belastung für den Quarzglas-Tiegel entsprechend zu.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Quarzglas-Tiegel bereitzustellen, der den Ansetzprozess erleichtert und ein einfaches und kostengünstiges Verfahren für die Herstellung eines derartigen Tiegels anzugeben.

[0006] Hinsichtlich des Quarzglas-Tiegels wird diese Aufgabe ausgehend von dem eingangs beschriebenen Tiegel erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Innenoberfläche mindestens im Bereich einer Ansetzzone durch eine Vielzahl von Vertiefungen aufgeraut ist, wobei die Vertiefungen einen Abstand von maximal 5 mm zueinander haben.

[0007] Die Innenoberfläche kommt mit der Metallschmelze beim Kristallziehen in Kontakt. Die Ansetzzone umfaßt denjenigen Bereich der Innenoberfläche des Quarzglas-Tiegels, in dem sich der Schmelzspiegel während des Ansetzprozesses befindet. Es handelt es sich um einen an der Tiegel-Innenwandung umlaufenden Bereich. Es hat sich gezeigt, daß für den Erfolg des Ansetzprozesses eine vibrations- und schwingungsfreie Schmelzoberfläche entscheidend ist. Schwingungen der Schmelzoberfläche, wie sie beispielsweise durch die Rotation von Schmelze und Impfkristall oder durch das Eintauchen des Impfkristalls verursacht werden können, werden durch den erfindungsgemäßen Tiegel gedämpft. Denn die Aufrauhung der Innenoberfläche im Bereich der Ansetzzone bewirkt eine Stabilisierung und Beruhigung des Schmelzspiegels. Durch die Aufrauhung in der Ansetzzone werden Vertiefungen der Oberfläche bereitgestellt, die ein phasengleiches Benetzen oder Nichtbenetzen der Oberfläche verhindern. Diese Maßnahme verhindert die Entstehung und Steigerung von Schwingungen oder reduziert zumindest deren Intensität, so daß Schwankungen des Schmelzspiegels vermindert oder gedämpft werden. Damit die Aufrauhung eine entsprechende Wirkung entfalten kann, ist mindestens im Bereich der Ansetzzone ein Rauheitsprofil eingestellt, das eine Vielzahl von Vertiefungen umfaßt, die einen Abstand von maximal 5 mm zueinander haben. Die Vertiefungen können sich überschneiden. Wesentlich ist, daß die Innenoberfläche im Bereich der Ansetzzone eine Aufrauhung aufweist. Die relative geometrische Lage der Vertiefungen in Bezug auf die Höhe der restlichen Innenoberfläche ist dafür nicht relevant. Die Vertiefungen können unterhalb der restlichen Innenoberfläche liegen, aber auch auf dieser oder darüber, wenn auf der Innenoberfläche zusätzliche Quarzglasschichten aufgebracht werden. Die Aufrauhung muß nicht auf den Bereich der Ansetzzone beschränkt sein. Es ist für den Erfolg der erfindungsgemäßen Lehre

auch nicht erforderlich, daß die Oberfläche im Bereich der umlaufenden Ansetzzone lückenlos aufgeraut ist. Wesentlich ist, daß sich im Bereich des Schmelzspiegels eine aufgeraute Oberfläche mit einer Vielzahl von Vertiefungen befindet.

**[0008]** Die schwingungsdämpfende Wirkung der Aufrauung ist umso ausgeprägter, je ausgeprägter das Rauheitsprofil im Bereich der Ansetzzone ist. Besonders bewährt hat sich eine Aufrauung, bei der die Vertiefungen einen Abstand von maximal 1 mm, vorzugsweise maximal 100 µm zueinander haben.

**[0009]** Eine Innenoberfläche aus synthetischem Quarzglas zeichnet sich durch ihre Reinheit aus, so daß beim bestimmungsgemäßen Einsatz des Quarzglas-Tiegels wenig Verunreinigungen an die Metallschmelze abgegeben werden. Die Innenoberfläche aus synthetischem Quarzglas wird üblicherweise durch eine auf einem Tiegel-Basiskörper aufgebraute Innenschicht mit einer Dicke von wenigen Millimetern gebildet.

**[0010]** Für die strukturelle Ausbildung der Oberflächenrauigkeit im Bereich der Ansetzzone haben sich unterschiedliche Ausführungsvarianten als günstig erwiesen, die alternativ oder kumulativ vorhanden sein können und die nachfolgend näher beschrieben werden:

**[0011]** In einer ersten Ausführungsvariante weist die Oberfläche der Innenoberfläche eine Ätzstruktur auf. Eine geeignete Ätzstruktur ist beispielsweise in der DE-A 197 13 014 beschrieben. Eine derartige geätzte Oberfläche zeichnet sich durch unregelmäßige, erhabene Strukturelemente aus, die sich zwischen einer ersten, höheren Ebene und einer zweiten, tieferen Ebene erstrecken, wobei eine Vielzahl der Strukturelemente eine in der ersten Ebene verlaufende, im wesentlichen ebene Deckfläche aufweist, die allseitig facettenartig von im wesentlichen ebenen Seitenflächen begrenzt ist, die zwischen der ersten und der zweiten Ebene verlaufen, wobei die mittlere Rauhtiefe  $R_a$  der Oberfläche zwischen 0,1 µm und 10 µm, und die Größe der Projektion der Strukturelemente auf die erste Ebene bei einem Mittelwert im Bereich zwischen 30 µm und 180 µm liegt. Aus der DE-A 197 13 014 ist auch ein Ätzverfahren und eine Ätzlösung bekannt, die zur Erzeugung einer derartigen Ätzstruktur geeignet ist. Diese Ausführungsvariante zeichnet sich durch eine besonders verschleißfeste Oberfläche aus, die zudem die oben beschriebenen Schwingungsphänomene der Metallschmelze erheblich reduziert.

**[0012]** Bei einer weiteren Ausführungsvariante weist die Innenoberfläche ein sich wiederholendes Prägemuster auf. Das Prägemuster ist durch vertiefte oder erhabene Strukturen gekennzeichnet, die sich regelmäßig wiederholen. Aufgrund der Regelmäßigkeit des Prägemusters zeichnet sich diese Ausführungsvariante durch eine besonders reproduzierbare Wirkung in Bezug auf die Stabilisierung des Ansetzprozesses aus.

**[0013]** Eine andere bevorzugte Ausführungsvariante des Quarzglas-Tiegels ist durch eine Innenoberflä-

che gekennzeichnet, die eine mit Kratzern versehen ist. Die Kratzer können beispielsweise mechanisch durch Werkzeuge, Schleifmittel, durch Einwirkung eines Partikelstromes auf die Oberfläche oder durch Bearbeitung mit einem Laser erzeugt werden. Bei dieser Ausführungsvariante kann die Innenoberfläche besonders fein strukturiert sein, was die Benetzung mit Metallschmelze erleichtern und Verzerrungen des Schmelzspiegels vermindern kann.

**[0014]** Bei einer weiteren Ausführungsvariante weist die Innenoberfläche eine Blasenschicht mit offenen Poren auf. Durch die offenen Poren wird zusätzlich ein freies Volumenreservoir für die Schmelze bereitgestellt, so daß eine Bewegung des Schmelzspiegels effektiv abgefangen werden kann.

**[0015]** Es hat sich als besonders günstig erwiesen, wenn die Innenoberfläche im Bereich außerhalb der Ansetzzone feuerpoliert ist. Eine feuerpolierte, glatte Innenoberfläche ist leichter zu reinigen als eine raue Innenoberfläche und sie wird durch die Metallschmelze weniger stark angegriffen. Bei dieser Ausführungsform ist die raue Oberfläche auf das für die Verbesserung des Ansetzprozesses Notwendige beschränkt.

**[0016]** Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung eines derartigen Quarzglas-Tiegels wird die oben genannte Aufgabe ausgehend von dem eingangs beschriebenen Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Innenoberfläche im Bereich einer Ansetzzone durch eine Vielzahl von Vertiefungen, die einen Abstand von maximal 5 mm zueinander haben, aufgeraut wird.

**[0017]** Die Aufrauung der Innenoberfläche im Bereich der Ansetzzone bewirkt eine Stabilisierung und Beruhigung des Schmelzspiegels. In der Ansetzzone werden Vertiefungen erzeugt, die ein phasengleiches Benetzen oder Nichtbenetzen der Oberfläche durch die Metallschmelze verhindern. Diese Maßnahme verhindert die Entstehung und das Aufschaukeln von Schwingungen oder reduziert zumindest deren Intensität, so daß Schwankungen des Schmelzspiegels vermindert oder gedämpft werden. Damit die Aufrauung eine entsprechende Wirkung entfalten kann, wird mindestens im Bereich der Ansetzzone ein Rauheitsprofil erzeugt, das eine Vielzahl von Vertiefungen umfaßt, die einen Abstand von maximal 5 mm zueinander haben. Hinsichtlich der Lage der Ansetzzone und der Wirkung und Ausbildung der Aufrauung wird auf die obigen Erläuterungen zum erfindungsgemäßen Quarzglas-Tiegel verwiesen.

**[0018]** Die schwingungsdämpfende Wirkung der Aufrauung ist umso ausgeprägter, je ausgeprägter das Rauheitsprofil im Bereich der Ansetzzone ist. Vorteilhafterweise wird ein dichtes Rauheitsprofil eingestellt, bei dem die Vertiefungen einen Abstand von maximal 1 mm, vorzugsweise maximal 100 µm zueinander haben.

**[0019]** Für die Erzeugung der Rauigkeit der Innenoberfläche haben sich mehrere Verfahrensweisen als geeignet erwiesen, die alternativ oder kumulativ ange-

wandt werden können und die im folgenden näher erläutert werden.

**[0020]** In einer ersten Verfahrensweise wird die Innenoberfläche durch Ätzen mittels einer Ätzlösung aufgerauht. Ein geeignetes Ätzverfahren und eine geeignete Ätzlösung sind beispielsweise in der DE-A 197 13 014 beschrieben. Das Ätzverfahren ist einfach durchführbar und es kann gleichzeitig zur Reinigung der Tiegel-Innenoberfläche dienen. Es kann auch auf einen Bereich um die Ansetzzone beschränkt werden. Durch Ätzen werden saubere Innenoberflächen mit hügeliger Struktur erhalten.

**[0021]** Bei einer weiteren Verfahrensvariante wird die Innenoberfläche erweicht und in die erweichte Oberfläche wird ein sich wiederholendes Prägemuster eingepreßt. Das Prägemuster ist durch vertiefte oder erhabene Strukturen gekennzeichnet, die sich regelmäßig wiederholen. Es wird beispielsweise mittels Prägestempel oder Prägerolle erzeugt. Besonders einfach gestaltet sich die Prägung des Musters in einem Verfahrensstadium, in dem die Innenoberfläche durch die Restwärme des Erhitzens der Körnungsschicht noch weich ist. Dadurch entfällt der ansonsten zum Erweichen der Innenoberfläche notwendige Hochtemperaturschritt.

**[0022]** Bei einer anderen bevorzugten Verfahrensvariante werden in der Innenoberfläche Kratzer erzeugt. Derartige Kratzer lassen sich sehr einfach durch Schleifwerkzeuge, zum Beispiel Diamantwerkzeuge oder durch lose Schleifmittel erzeugen. Die Innenoberfläche kann auch durch Laserbearbeitung strukturiert werden, wobei auch Kratzstrukturen mit definierten Mustern erzeugt werden können. Als günstig im Hinblick auf eine einfache Herstellung des Quarzglas-Tiegels hat sich eine Erzeugung der Kratzer durch Einwirkung eines Partikelstromes auf die Oberfläche erwiesen. Bei dem Partikelstrom kann es sich auch um einen mit Abrasivmittel beladenen Flüssigkeits- oder Gasstrom handeln. Besonders bevorzugt wird in diesem Zusammenhang ein Partikelstrom, der gefrorene CO<sub>2</sub>-Pellets enthält. Die CO<sub>2</sub>-Pellets verdampfen rückstandsfrei, so daß Verunreinigungen - wie etwa Abrasivmittel-Reste - vermieden werden.

**[0023]** Besonders bewährt hat sich auch eine Verfahrensvariante, bei der das Bereitstellen des Tiegelkörpers ein Einstreuen von SiO<sub>2</sub>-Körnung in eine Schmelzform umfaßt, wobei der SiO<sub>2</sub>-Körnung eine Zusatzkomponente beigemischt wird, die beim Erhitzen unter Freisetzung eines Gases reagiert, wobei durch die Freisetzung des Gases eine porenhaltige Blasenschicht im Bereich der Ansetzzone erzeugt wird. Die porenhaltige Blasenschicht kann leicht auf den Bereich der Ansetzzone beschränkt werden, indem die Zusatzkomponente nur während der Herstellung der Innenoberfläche in diesem Bereich beigemischt wird. Bei der Zusatzkomponente kann es sich beispielsweise um Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oder AlN handeln, das beim Erhitzen unter Freisetzung stickstoffhaltiger Gase reagiert.

**[0024]** Bei einer weiteren Verfahrensvariante wird auf die Innenoberfläche mindestens im Bereich der Ansetzzone eine raue Oberflächenschicht aufgebracht. Die Oberflächenschicht kann durch Einstreuen von SiO<sub>2</sub>-Körnung gemäß dem oben näher beschriebenen Einstreuverfahren hergestellt werden, wobei die Rauigkeit beispielsweise durch eine niedrigere Temperatur beim Verglasen der Oberflächenschicht oder durch hochschmelzende Beimengungen zu der SiO<sub>2</sub>-Körnung, wie SiC, eingestellt werden kann. Da sich die Herstellung der aufgerauhten Oberflächenschicht in die Tiegel-Herstellung nach dem Einstreuverfahren leicht integrieren läßt, ist diese Verfahrensvariante mit besonders geringem Aufwand verbunden.

**[0025]** Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und anhand der Patentzeichnung näher erläutert. In der Patentzeichnung zeigen im einzelnen:

**Figur 1** ein Herstellungsverfahren für einen Quarzglas-Tiegel nach der sogenannten Einstreutechnik und eine dafür geeignete Vorrichtung in schematischer Darstellung

**Figur 2** eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer typischen Ätzstruktur der Oberfläche eines Quarzglas-Bauteils,

**Figur 3a** eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Aufbringen eines Prägemusters auf der Innenwandung eines Quarzglas-Tiegels,

**Figur 3b** eine Vergrößerung des Details "A" von Figur 3a,

**Figur 4** ein Verfahren und eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung zum Aufrauen der Tiegel-Innenoberfläche im Bereich der Ansetzzone durch einen Partikelstrom in schematischer Darstellung, und

**Figur 5** in schematischer Darstellung ein Verfahren und eine dafür geeignete Vorrichtung zum Beschichten der Tiegel-Innenoberfläche im Bereich der Ansetzzone.

**[0026]** Anhand der in Figur 1 schematisch dargestellten Vorrichtung wird nachfolgend die Herstellung eines Quarzglas-Tiegels nach der sogenannten Einstreutechnik näher erläutert.

**[0027]** Die Vorrichtung umfaßt eine metallische Schmelzform 1, die mit einem Außenflansch 2 auf einem Träger 3 aufliegt. Der Träger 3 ist um die Mittelachse 4 rotierbar (die Rotationsrichtung ist in Figur 1 mit dem Richtungspfeil 5 bezeichnet). In die Schmelzform 1 ragt ein mit einem Vorratsbehälter 6 für SiO<sub>2</sub>-Körnung

verbundenen Einstreurohr 7, das, wie anhand der Richtungspfeile 8 dargestellt, in x- und y-Richtung verfahrbar ist. Weiterhin umfaßt die Vorrichtung ein Elektrodenpaar aus Anode 9 und Kathode 10, das ebenfalls in x- und y-Richtung verfahrbar ist und durch das im Betriebszustand ein Plasma 12 gezündet wird.

[0028] In einem ersten Verfahrensschritt wird Körnung aus natürlichem Quarz in die um ihre Mittelachse 4 rotierende Schmelzform 1 eingestreut. Dabei wird eine gleichmäßig dicke Quarzkörnungs-Schicht 13 geformt, die aufgrund von Zentrifugalkräften an der Innenwandung der Schmelzform 1 stabilisiert wird.

[0029] In einem zweiten Verfahrensschritt wird Körnung 14 aus synthetisch hergestelltem  $\text{SiO}_2$  in die rotierende Schmelzform 1 eingestreut, während das Einstreurohr 7 kontinuierlich von unten nach oben oder von links nach rechts verfahren wird. Dabei bildet sich an der Innenwandung der Quarzkörnungs-Schicht 13 eine Körnungsschicht aus  $\text{SiO}_2$ , die durch die Hitze des Plasmas zu einer transparenten Innenschicht 15 auch hochreinem  $\text{SiO}_2$  aufgeschmolzen und dabei gleichzeitig flammenpoliert wird. Dabei wird die Quarzkörnungs-Schicht 13 zu einer opaken Außenschicht verfestigt. Anschließend kühlt der so hergestellte Quarzglas-Tiegel ab.

[0030] Im fertigen Quarzglas-Tiegel liegt die Dicke der opaken Außenschicht bei ca. 5-20 mm und die Dicke der Innenschicht 15 aus synthetisch hergestelltem  $\text{SiO}_2$  bei etwa 2,5 mm. Die glatte, transparente Innenschicht 15 zeichnet sich durch hohe mechanische, thermische und chemische Festigkeit aus.

[0031] In einem dritten Verfahrensschritt wird die Oberfläche der Innenschicht 15 im Bereich einer umlaufenden Ansetzzone 16 aufgeraut. Die Ansetzzone umfaßt denjenigen Bereich der Tiegel-Innenoberfläche, in dem beim bestimmungsgemäßen Einsatz des Quarzglas-Tiegels zum Ziehen von Einkristallen der Schmelzspiegel angreift. Die Ansetzzone 16 befindet sich üblicherweise im oberen Drittel des Quarzglas-Tiegels, wie dies in Figur 1 durch eine schraffierte Fläche schematisch dargestellt ist. Um Veränderungen des Schmelzspiegels zu berücksichtigen, beträgt die Höhe der Ansetzzone 16 mindestens einige Millimeter.

[0032] Im folgenden werden unterschiedliche Verfahrensweisen zum Aufrauen der Oberfläche der Innenschicht 15 - wenigstens im Bereich der Ansetzzone 16 - näher erläutert:

[0033] Nach einer ersten Verfahrensweise wird die Oberfläche der Innenschicht 15 durch chemisches Ätzen aufgeraut. Dadurch entsteht eine Ätzstruktur im Bereich der gesamten Innenoberfläche des Quarzglas-Tiegels, wie sie die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme gemäß Figur 2 zeigt.

[0034] Als günstig hat sich eine Innenoberfläche mit einer mittleren Rauigkeit  $R_a$  von mindestens 2  $\mu\text{m}$  im Bereich der Ansetzzone erwiesen, wobei der Wert für die mittlere Rauhtiefe  $R_a$  wird entsprechend DIN 4768 ermittelt wird. Aus der rasterelektronenmikroskopischen

Aufnahme gemäß Figur 2 ist ersichtlich, daß die Oberfläche durch eine Vielzahl von Erhebungen 21 mit unregelmäßigen Begrenzungslinien charakterisiert ist. Die Erhebungen weisen scharfe Ecken und Kanten auf, die durch Gräben 22 voneinander getrennt sind. Die Erhebungen 21 erscheinen in der Aufnahme als dunkle Flächen, die Gräben 22 als helle Begrenzungslinien. Bei dem konkreten Ausführungsbeispiel ergibt sich eine mittlere Größe der Erhebungen 21 von ca. 100  $\mu\text{m}$ . Der Wert  $R_a$  beträgt bei der in Figur 2 dargestellten Oberfläche ca. 2  $\mu\text{m}$ .

[0035] In der Aufnahme sind im wesentlichen fünf unregelmäßige, pyramidenstumpffartige Erhebungen 21 zu erkennen. Teilweise sind die Erhebungen 21 mit einer ausgeprägten Deckfläche in Form eines Polygons ausgebildet, das von schräg nach unten verlaufenden Seitenwänden 23 begrenzt ist, die zum Teil deutlich erkennbar stufig ausgebildet sind. Die Tiefen der einzelnen Stufen ist nicht einheitlich; im Mittel beträgt die Tiefe ca. 1  $\mu\text{m}$ . Die Höhe der einzelnen Stufen variiert ebenfalls. Die einzelnen Erhebungen 21 sind durch Gräben 22 voneinander getrennt, die im Mittel eine Breite "D" um 2  $\mu\text{m}$  haben. Ihre Grundfläche ist im Ausführungsbeispiel nicht eben, sondern aufgrund einer Vielzahl aneinandergrenzender, kleiner Grübchen mit Durchmessern von weniger als 1  $\mu\text{m}$  unregelmäßig gestaltet.

[0036] Für die Herstellung der in Figur 2 dargestellten Oberfläche wird die vorab flammenpolierte Oberfläche der Innenschicht 15 in Alkohollösung und anschließend in flußsäurehaltiger Ätzlösung gereinigt. Eine saubere und homogene Oberfläche trägt zur Erzeugung einer gleichmäßigen Rauigkeit und der oben erläuterten feinkörnigen Mikrostruktur über die gesamte Tiegel-Innenoberfläche bei.

[0037] Es wird eine Ätzlösung mit der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung hergestellt:

23,6 Gew.-%	HF (eingewogen als 50%ige HF-Lösung),
17,4 Gew.-%	Ammoniumfluorid (eingewogen als Feststoff)
35,4 Gew.-%	Essigsäure (eingewogen als 100%ige Essigsäure; Eisessig)
und 23,6 Gew.-%	Wasser.

[0038] Die Ätzlösung wird durch einstündiges Ruhenlassen stabilisiert. Auch die Stabilisierung der Ätzlösung trägt zur Erzeugung einer gleichmäßigen Rauigkeit und der oben erläuterten feinkörnigen Mikrostruktur über die gesamte Tiegel-Innenoberfläche bei. Nach Temperierung des Tiegels auf ca. 15°C, wird dieser in die Ätzlösung eingetaucht. Bei einer Temperatur der Ätzlösung von 15°C beträgt die Behandlungsdauer 60 Minuten. Anschließend wird die Innenschicht 15 zehn Minuten lang in 5-%iger Flußsäurelösung nachgereinigt. Nach diesem Ätz- und Reinigungsprozeß weist die gesamte Innenoberfläche die in Figuren 2

gezeigte Mikrostruktur auf.

[0039] Sofern bei den folgenden Figurenbeschreibungen dieselben Bezugswerte wie bei der Beschreibung der Vorrichtung nach Figur 1 verwendet werden, so sollen damit gleiche oder äquivalente Bestandteile der Vorrichtung bezeichnet sein, wie sie oben anhand der Beschreibung zu Figur 1 näher erläutert sind.

[0040] Figur 3a zeigt in schematischer Darstellung einer Vorrichtung zum Aufbringen eines Prägemusters im Bereich der Ansetzzone 16 eines Quarzglas-Tiegels mittels einer Prägerolle 31. Die Prägerolle 31 besteht aus einer Graphitscheibe, die mittels einer Antriebseinheit 32 um ihre Mittelachse rotierbar ist, wie dies mit dem Richtungspfeil 33 angedeutet ist. Damit die Prägerolle 31 in den Bereich der Ansetzzone 16 bewegt werden kann, ist sie mittels einer Tragekonstruktion 34 nach oben und unten sowie in Richtung senkrecht zur Rotationsachse 5 verfahrbar (Richtungspfeile 35). Die Zylindermantelfläche der Prägerolle 31 ist mit einem Prägemuster versehen. In der Abkühlphase des anhand Figur 1 erläuterten Einstreuverfahrens wird die Zylindermantelfläche der Prägerolle 31 in die noch weiche Innenoberfläche 15 des Quarzglas-Tiegels eingedrückt. Dadurch wird ein sich wiederholendes Muster im Bereich der umlaufenden Ansetzzone 16 erzeugt. Am einfachsten geschieht dies dadurch, daß der Quarzglas-Tiegel um die Rotationsachse 4 und gleichzeitig die Prägerolle 31 im Kontakt mit der Innenschicht 15 um ihre Rotationsachse 4 gleicher Richtung (Richtungspfeil 33) rotieren.

[0041] Figur 3b zeigt das Detail "A" von Figur 3a in vergrößerter Darstellung. Die Prägestruktur der Prägerolle 31 wird in diesem Fall in durch ein Streifenmuster gebildet. Die einzelnen Streifen sind als parallel zueinander und in einem Winkel von 45° zur Rotationsachse 4 verlaufende Stege 36 ausgebildet, die einen Abstand von 0,5 mm zueinander haben. Die Steghöhe beträgt 10 µm. Zur Erzeugung des Prägemusters im Bereich der Ansetzzone 16 wird die Prägerolle 31 in die noch weiche Innenschicht 15 eingedrückt, wie dies weiter oben beschrieben ist. Dadurch entsteht im Bereich der Ansetzzone 16 eine umlaufende Vertiefung, deren Breite "B" durch Auf- und Abbewegung der Prägerolle 31 in Richtung 35 und deren Eindringtiefe im wesentlichen durch den Anpreßdruck eingestellt wird. Im Ausführungsbeispiel beträgt die Breite der Vertiefung (also die Breite "B" der Ansetzzone 16) ca. 5 mm. Die Eindringtiefe liegt zwischen 10 µm, in den Bereichen, in denen sich lediglich die Stege 36 in der Ansetzzone 16 abbilden und ca. 1 mm, in den Bereichen, in denen die Prägerolle 31 insgesamt etwas stärker in die Innenschicht 15 eingedrückt wird.

[0042] Es gibt eine Vielzahl von Alternativen zu dem in Figur 3b dargestellten Streifenmuster. Beispielsweise rautenförmige Prägemuster, die durch eine Prägerolle erhalten werden, bei der sich erhaben ausgebildete rautenförmige Bereiche mit rautenförmigen Vertiefungen abwechseln, wobei der Höhenunterschied

zwischen erhabenen und vertieften Bereichen 20 µm und die Kantenlänge der Rauten 1 mm beträgt.

[0043] In Figur 4 ist ein alternatives Verfahren zum Aufrauen der Tiegel-Innenoberfläche im Bereich der Ansetzzone 16 und eine dafür geeignete Vorrichtung schematisch dargestellt. Das Aufrauen erfolgt hier durch einen Strom aus gefrorenen CO<sub>2</sub>-Kügelchen 41 ähnlich einem Sandstrahlverfahren. Der Strom aus gefrorenen CO<sub>2</sub>-Kügelchen 41 wird mittels einer an einer Aufhängung 43 geführten Düse 42 gegen die Innenwandung 15 im Bereich der Ansetzzone 16 gerichtet. Mittels eines Dreibackenfutters 48 wird der Tiegel eingespannt und um seine Mittelachse rotiert (Richtungspfeil 46). Die Düse 42 ist nach oben und unten (Richtungspfeil 44) und seitlich (Richtungspfeil 45) bewegbar und außerdem zur Tiegel-Mittelachse schwenkbar, wie dies mit dem Richtungspfeil 47 angedeutet ist. Somit kann die Düse 42 auf jeden Punkt im Bereich der Seitenwand des Tiegels gerichtet werden. Die bei dieser Verfahrensweise erzeugte mittlere Rauhtiefe im Bereich der Ansetzzone 16 hängt im wesentlichen von der kinetischen Energie der CO<sub>2</sub>-Kügelchen 41 und der Behandlungsdauer ab. Im Ausführungsbeispiel ergab sich bei Behandlung mit einer mittleren Partikelgröße der CO<sub>2</sub>-Kügelchen 41 von ca. 100 µm, einem Druck von 3 bar und einem Abstand zwischen Düse 42 und Tiegelwand von ca. 5 cm nach einer Behandlungsdauer von 10 Minuten im Bereich der Ansetzzone 16 eine mittlere Rauhtiefe R<sub>a</sub> von 20 µm. Die dadurch erzeugten Vertiefungen sind statistisch verteilt und überschneiden sich teilweise. Der Abstand zwischen benachbarten Vertiefungen ist in jedem Fall kleiner als 100 µm. Alternativ hierzu wird im Bereich der Ansetzzone 16 eine mittlere Rauigkeit R<sub>a</sub> von 15 µm durch Bestrahlung mit einem handelsüblichen CO<sub>2</sub>-Laser erzeugt, der anstelle der Düse 42 an der Aufhängevorrichtung 43 bewegbar gehalten wird.

[0044] In Figur 5 ist ein weiteres Verfahren zum Aufrauen der Tiegel-Innenoberfläche im Bereich der Ansetzzone und eine dafür geeignete Vorrichtung schematisch dargestellt. Das Aufrauen erfolgt hier dadurch, daß im Bereich der Ansetzzone eine raue Oberflächenschicht 50 gebildet wird. Die Oberflächenschicht 50 wird analog zum oben näher erläuterten Einstreuverfahren entweder auf der Innenschicht 15 erzeugt (wie im in Figur 6 dargestellten Ausführungsbeispiel) oder anstelle der Innenschicht 15. Bei beiden Varianten wird der synthetischen SiO<sub>2</sub>-Körnung eine Zusatzkomponente beigemischt, und zwar 0,1 - 2 Gew.-% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Diese Zusatzkomponente zersetzt sich beim Erhitzen unter Freisetzung stickstoffhaltiger Gase, so daß nach dem Verglasen eine blasenhaltige Oberflächenschicht 50 erhalten wird. Nach dem Öffnen der Blasen, beispielsweise durch Anätzen, liegt die mittlere Rauhtiefe R<sub>a</sub> der Oberflächenschicht 50 bei ca. 100 µm. Die Dichte, mit der die Blasen die Oberfläche belegen hängt von der Menge der Zusatzkomponente ab. Der Abstand zwischen benachbarten Blasen liegt unterhalb von 5

mm.

[0045] Bei den erfindungsgemäßen Quarzglas-Tiegeln gelingt das Ansetzen des Impfkristalls zum anschließenden Ziehen des Einkristalls nahezu immer beim ersten Versuch, während bei anderen Quarzglas-Tiegeln häufig mehrere Anläufe erforderlich sind. Vermutlich beruht dieser Effekt auf einer Unterdrückung von Oberflächenvibrationen der Metallschmelze, die sich aufgrund der Wechselwirkung zwischen Metallschmelze, Tiegelwandung und Gasphase ausbilden können.

#### Patentansprüche

1. Quarzglas-Tiegel, umfassend einen Tiegelkörper mit einer Innenoberfläche aus Quarzglas, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberfläche (15) mindestens im Bereich einer Ansetzzone (16) durch eine Vielzahl von Vertiefungen aufgeraut ist, wobei die Vertiefungen einen Abstand von maximal 5 mm zueinander haben. 15
2. Quarzglas-Tiegel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vertiefungen einen Abstand von maximal 1 mm, vorzugsweise maximal 100 µm zueinander haben. 20
3. Quarzglas-Tiegel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberfläche (15) aus synthetischem Quarzglas besteht. 25
4. Quarzglas-Tiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberfläche (15) eine Ätzstruktur aufweist. 30
5. Quarzglas-Tiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberfläche (15) ein sich wiederholendes Prägemuster (36) aufweist. 35
6. Quarzglas-Tiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberfläche Kratzer aufweist. 40
7. Quarzglas-Tiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberfläche in der Ansetzzone eine Blasenschicht mit offenen Poren aufweist. 45
8. Quarzglas-Tiegel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberfläche (15) im Bereich außerhalb der Ansetzzone (16) feuerpoliert ist. 50
9. Verfahren zur Herstellung eines Quarzglas-Tiegels nach einem der Ansprüche 1 bis 8, durch Bereitstellen eines Tiegelkörpers mit einer Innenoberfläche aus Quarzglas, dadurch gekennzeichnet, daß

die Innenoberfläche (15) im Bereich einer Ansetzzone (16) durch eine Vielzahl von Vertiefungen, die einen Abstand von maximal 5 mm zueinander haben, aufgeraut wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufrauhung durch eine Vielzahl von Vertiefungen, die einen Abstand von maximal 1 mm, vorzugsweise maximal 100 µm zueinander haben, erzeugt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberfläche (15) durch Ätzen mittels einer Ätzlösung aufgeraut wird.
12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberfläche (16) erweicht wird und daß in die erweichte Oberfläche ein sich wiederholendes Prägemuster (36) eingeprägt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der Innenoberfläche Kratzer erzeugt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Kratzer durch Einwirkung eines Partikelstromes auf die Oberfläche erzeugt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Partikelstrom gefrorene CO<sub>2</sub>-Pellets (41) enthält.
16. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Bereitstellen des Tiegelkörpers ein Einstreuen von SiO<sub>2</sub>-Körnung (14) in eine Schmelzform (1) umfaßt, und daß der SiO<sub>2</sub>-Körnung (14) eine Zusatzkomponente beigemischt wird, die beim Erhitzen unter Freisetzung eines Gases reagiert, wobei durch die Freisetzung des Gases eine porenhaltige Blasenschicht im Bereich der Ansetzzone (16) erzeugt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Innenoberfläche (15) mindestens im Bereich der Ansetzzone (16) eine raue Oberflächenschicht (50) aufgebracht wird.

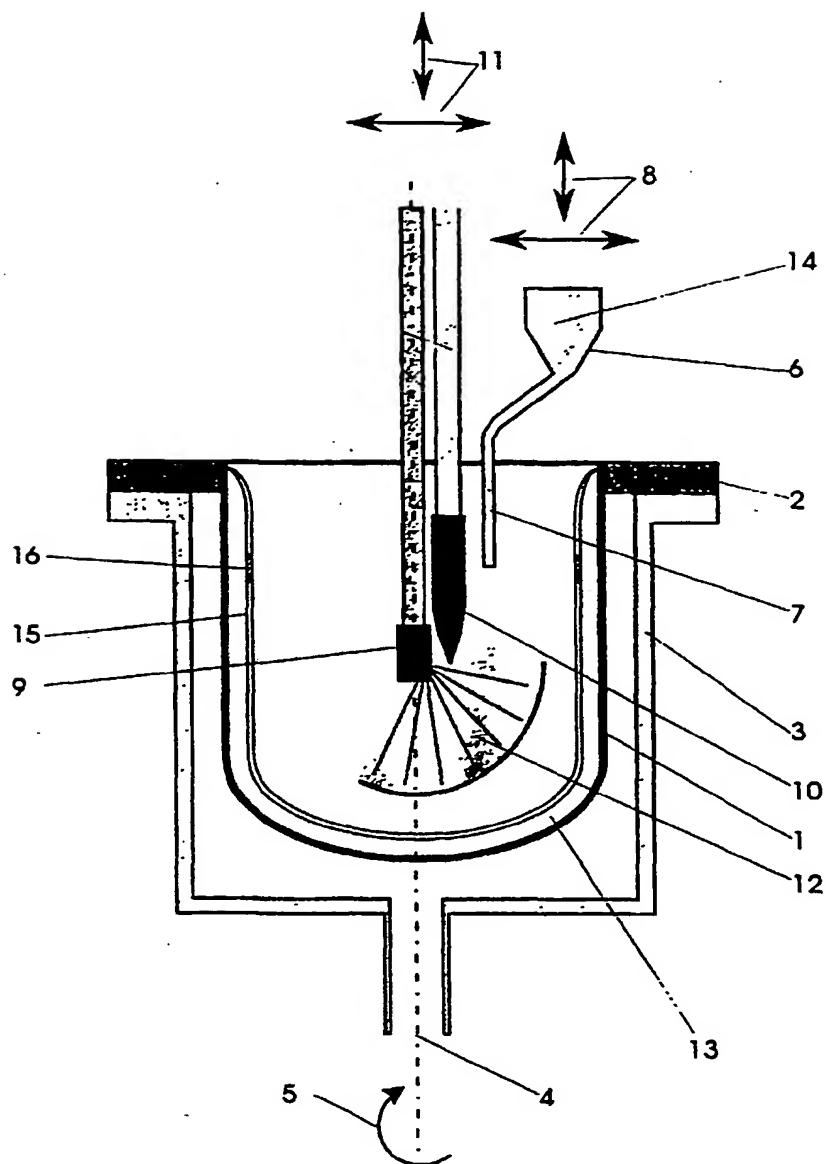


Fig. 1



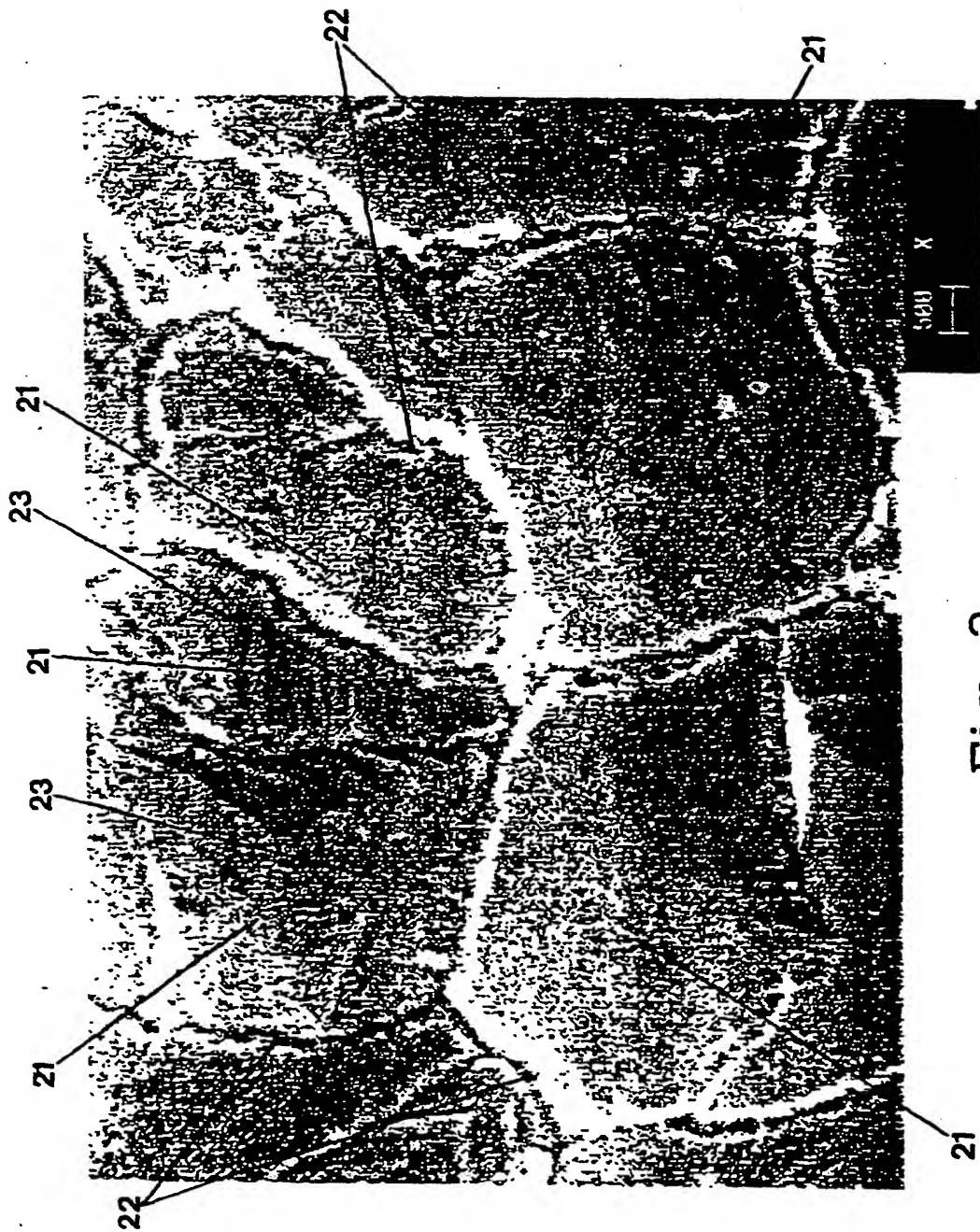
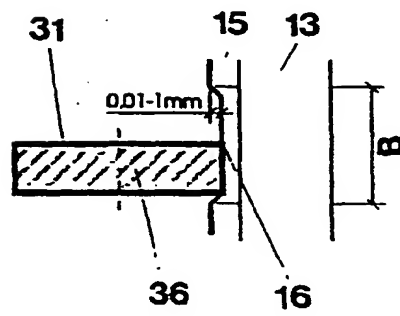
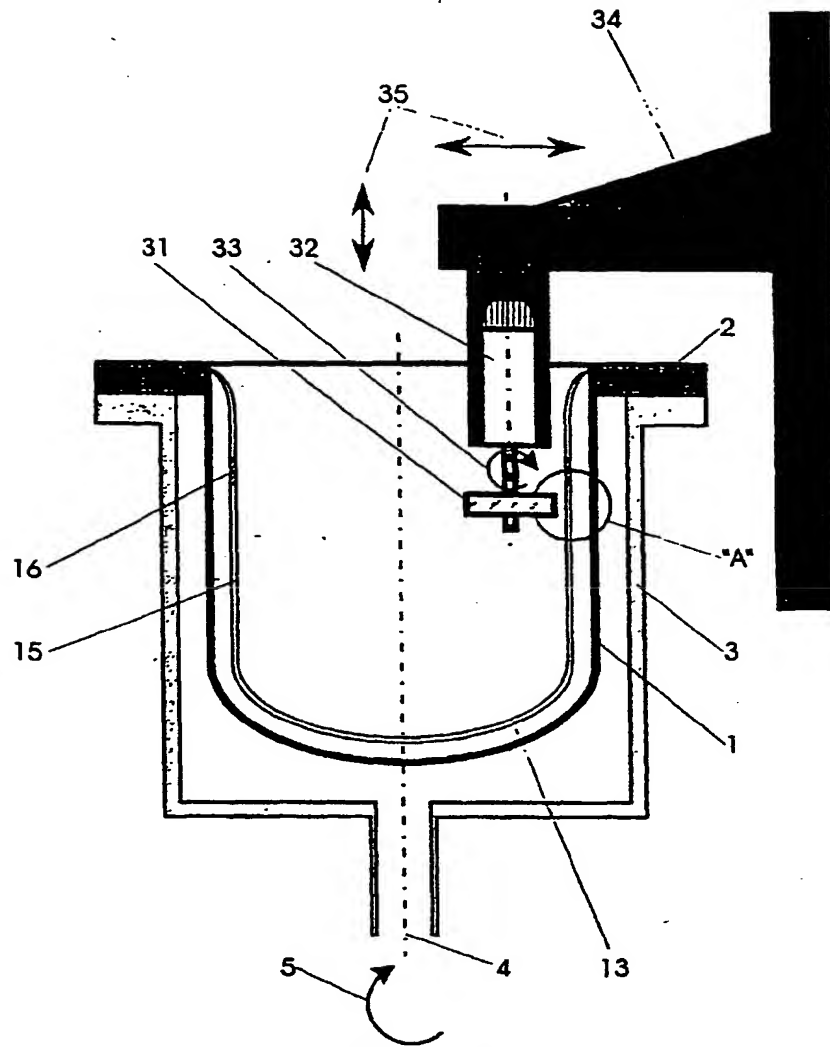


Fig. 2



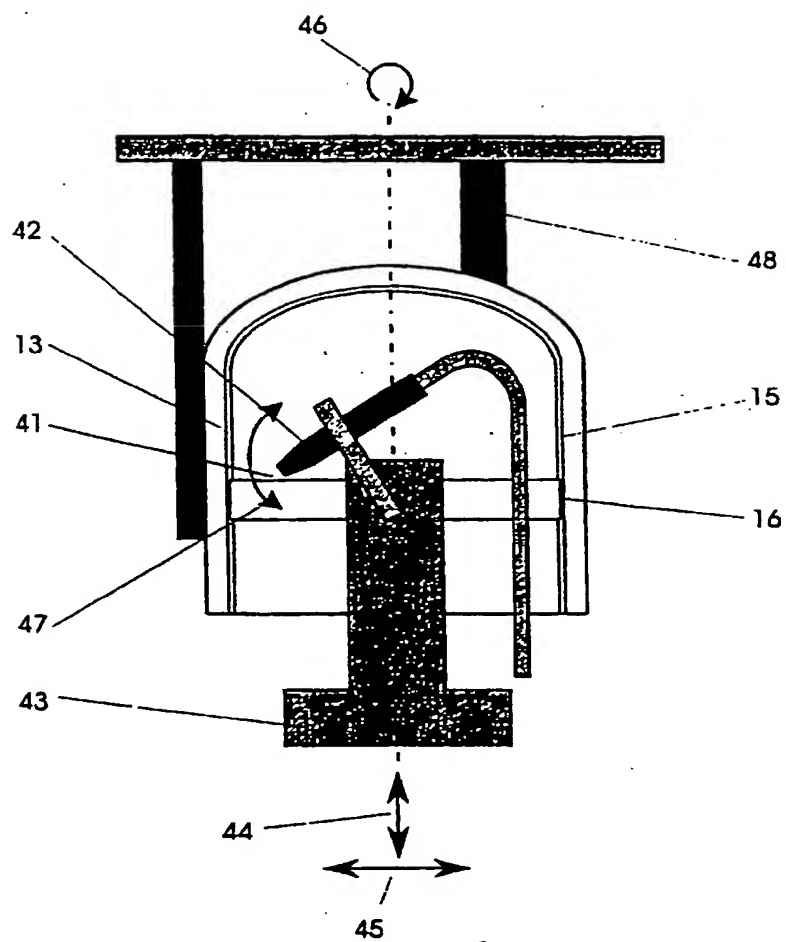


Fig. 4

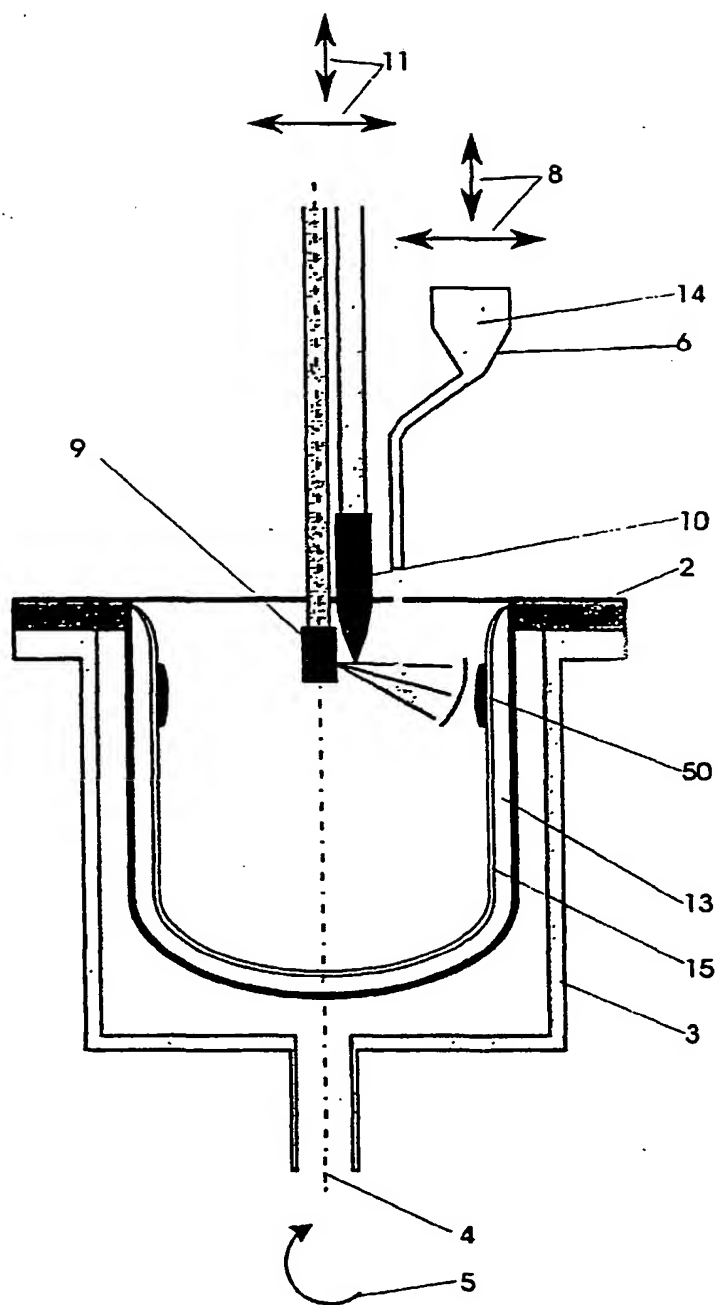


Fig.5

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 045 046 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
16.05.2001 Patentblatt 2001/20

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C30B 15/10**, C30B 35/00,  
C03C 15/00, C03B 19/09,  
C03C 19/00, C03B 23/00

(43) Veröffentlichungstag A2:  
18.10.2000 Patentblatt 2000/42

(21) Anmeldenummer: 00106234.8

(22) Anmeldetag: 22.03.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 16.04.1999 DE 19917288

(71) Anmelder:  
Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG  
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:  
• Fabian, Heinz  
63792 Grossostheim (DE)  
• Arndt, Martin, Dr.  
06749 Bitterfeld (DE)  
• Leist, Johann  
63674 Altenstadt (DE)  
• Gertig, Udo  
63867 Johannesberg (DE)  
• Englisch, Wolfgang, Dr.  
65779 Kelkheim (DE)

(54) **Quarzglas-Tiegel und Herstellungsverfahren dafür**

(57) Um ausgehend von einem bekannten Quarzglas-Tiegel, der einen Tiegelkörper mit einer Innenoberfläche aus Quarzglas aufweist, den Ansetzprozess zu erleichtern, wird erfindungsgemäß ein Quarzglas-Tiegel vorgeschlagen, bei dem die Innenoberfläche mindestens im Bereich einer Ansetzzone durch eine Vielzahl von Vertiefungen aufgeraut ist, wobei die Vertiefungen einen Abstand von maximal 5 mm zueinander haben. Weiterhin wird ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung eines derartigen Quarzglas-Tiegels angegeben, indem ein Tiegelkörper mit einer glatten Innenoberfläche aus Quarzglas bereitgestellt und anschließend die Innenoberfläche im Bereich einer Ansetzzone durch eine Vielzahl von Vertiefungen, die einen Abstand von maximal 5 mm zueinander haben, aufgeraut wird.

**EP 1 045 046 A3**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 6234

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,A	US 4 528 163 A (ALBRECHT H) 9. Juli 1985 (1985-07-09) * das ganze Dokument *	1,9	C30B15/10 C30B35/00 C03C15/00 C03B19/09 C03C19/00 C03B23/00
D,A	DE 197 13 014 A (HERAEUS QUARZGLAS GMBH ET AL) 8. Oktober 1998 (1998-10-08) * das ganze Dokument *	1,9	
A	EP 0 338 914 A (CEA ET AL) 25. Oktober 1989 (1989-10-25) * Ansprüche 1-8 *	1,9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 199, no. 511, 26. Dezember 1995 (1995-12-26) & JP 07 196397 A (TOSHIBA CERAMICS), 1. August 1995 (1995-08-01) * Zusammenfassung *	1,9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 459, 4. Oktober 1990 (1990-10-04) & JP 02 188489 A (MITSUBISHI METEL CORP), 24. Juli 1990 (1990-07-24) * Zusammenfassung *	1,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C30B C03C C03B
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>22. März 2001</b>	Prüfer <b>Stroud, J</b>
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 6234

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-03-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4528163 A	09-07-1985	DE 2928089 A	15-01-1981
		FR 2461028 A	30-01-1981
		GB 2057105 A,B	25-03-1981
		JP 1218363 C	17-07-1984
		JP 56017996 A	20-02-1981
		JP 58050955 B	14-11-1983
DE 19713014 A	08-10-1998	CN 1220708 A	23-06-1999
		CN 1220708 T	23-06-1999
		WO 9844538 A	08-10-1998
		EP 0914676 A	12-05-1999
		JP 10273339 A	13-10-1998
		SG 63833 A	30-03-1999
		US 6150006 A	21-11-2000
EP 0338914 A	25-10-1989	FR 2630459 A	27-10-1989
		DE 68913790 D	21-04-1994
		DE 68913790 T	15-09-1994
JP 07196397 A	01-08-1995	JP 3124674 B	15-01-2001
JP 02188489 A	24-07-1990	JP 6053634 B	20-07-1994

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82